49035
II

Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.

Von **Sigmund v. Wroblewski,**
Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Aus dem XCIV. Bande der Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. II. Abth. Juli-Heft. Jahrg. 1886.

Aus dem XCIV. Bande der Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. II. Abth. Juli-Heft. Jahrg. 1886.

Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.

Von **Sigmund v. Wroblewski,**
Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

49035 II

Seit der Veröffentlichung der Untersuchungen von Andrews[1] und von Amagat[2] ist der Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie wiederholentlich zum Gegenstande eingehender Betrachtungen gemacht worden. Alle diese Betrachtungen gründen sich auf die Untersuchungen der Eigenschaften der Isotherme, einer Curve, welche bei der bestimmten Temperatur den Zusammenhang zwischen dem Druck und Volumen einer bestimmten Gasmenge wiedergibt. Man pflegt den Verlauf der Isotherme durch ein Diagramm zu versinnlichen, in welchem die bei einer bestimmten Temperatur beobachteten Drucke durch Ordinaten und die zugehörigen Volumina durch Abscissen dargestellt werden. Ein solches Diagramm, mehrere Isothermen enthaltend, gestattet den Überblick über den Zusammenhang zwischen den beiden Zuständen der Materie.

In diese Betrachtungsweise hat neulich Jamin[3] eine Abänderung hineingebracht, indem er für die Construction der Isotherme statt des Volumens dessen reciproken Werth, die Dichtigkeit, benutzte. Der Verlauf der Curve wird dann für die Dichtigkeit durch Ordinaten und für den Druck durch Abscissen festgestellt.

---

[1] Andrews, Phil. Trans. for 1869 and 1876.

[2] Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5), 19, p. 345, 1880 und 22, p. 353, 1881.

[3] Jamin, Compt. rend. 97, p. 10, 1883; auch in Exner's Repertorium 19, p. 728, 1883.

Obgleich diese beiden Betrachtungsweisen mit grossem Geschick in ihren Consequenzen verfolgt worden sind, so glaube ich doch, dass die nachfolgende Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie, welche auf einer neuen Grundlage beruht, viel allgemeiner ist. Sie gestattet nicht nur, den ganzen Zusammenhang von einem neuen Gesichtspunkte zusammenzufassen, sondern sie führt auch zu einigen neuen Consequenzen, welche in den bereits erwähnten Betrachtungsweisen nicht enthalten oder wenigstens bis jetzt nicht ausgesprochen waren. Die hier mitzutheilende Darstellungsweise beruht auf einer neuen Art von Curven, die sowohl auf Flüssigkeiten wie auch auf Gase angewendet werden können und deren Verlauf den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Drucke bei gegebener Dichtigkeit des Körpers angibt. Nehmen wir nämlich an, wir hätten eine gewisse Menge Gas oder Flüssigkeit von einer bestimmten Dichtigkeit, welche durch die Temperatur des Körpers und den Druck, dem der Körper unterworfen wird, bedingt ist. Ändert sich die Temperatur des Körpers, so muss auch der Druck geändert werden, damit die Dichtigkeit unverändert bleibt. Die Curve, welche diesen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Druck angibt, will ich die Isopykne[1] oder die Curve der gleichen Dichtigkeit nennen.

Aus der Definition der Isopykne folgt, dass, wenn man für einen homogenen isotropen Körper ein System von Isopyknen zeichnet, diese Curven nirgends sich schneiden dürfen.

Der Verlauf von Isopyknen für einen gegebenen Körper kann nur durch Versuche ermittelt werden. Der Körper, auf welchen das meiste bis jetzt angesammelte Beobachtungsmaterial sich bezieht, ist zweifellos die Kohlensäure und desshalb werde ich meine Betrachtungen auf diesen Körper beschränken. Das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur ist mit grösster Sorgfalt durch Regnault, Andrews und Amagat studirt und durch van der Waals,[2] Clausius[3] und

---

[1] Von ισο πυκνός.

[2] v. d. Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

[3] Clausius, Wied. Ann. 9, p. 337, 1880.

Sarrau[1] mathematisch bearbeitet worden. Dessen ungeachtet reichen die bis jetzt aufgestellten Gleichungen der Isotherme für die Kohlensäure bei Weitem nicht aus, um den Verlauf der Isopyknen bei diesem Körper in allen ihren Theilen festzustellen. Ja, bei etwas ausgedehnterem Gebrauche führen sie sogar zu ganz unmöglichen und mit der Definition der Isopykne im Widerspruch stehenden Resultaten.

Man muss die durch Clausius[2] aufgestellte Zustandsgleichung für die Kohlensäure und zwar in der Form, welche ihr neulich Sarrau[3] gegeben hat, als eine sich am nächsten an das vorhandene Beobachtungsmaterial anschliessende Formel betrachten. Bedeuten T die absolute Temperatur, p den Druck in Atmosphären und v das Volumen (wobei als Einheit dasjenige Volumen gilt, welches die zum Versuch genommene Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei 0° C. einnimmt), so ist nach Sarrau:

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{K\varepsilon^{-T}}{(v+\beta)^2}.$$

Für die in dieser Gleichung vorkommenden Constanten hat Sarrau zuletzt folgende Werthe gegeben:

$$R = \frac{1}{273}, \quad K = 0\cdot016551, \quad \varepsilon = 1\cdot00285, \quad \alpha = 0\cdot001150,$$
$$\beta = 0\cdot000703.$$

Zur Berechnung einer Isopykne für bestimmte, auf Wasser von 4° C. bezogene Dichtigkeit d kann diese Gleichung, die ich weiter kurzweg „Clausius-Sarrau'sche Gleichung" nennen werde, folgenderweise benutzt werden. Ist m die Masse der zu dem Versuche genommenen Kohlensäure und s ihr auf das Wasser von 4° C. bezogenes specifisches Gewicht, so ist:

$$m = vs$$

und der obigen Bemerkung in Bezug auf Volumeneinheit gemäss ist bei $v = 1$ $m = 0\cdot001977$. Man hat also nur das aus der Gleichung:

---

[1] Sarrau, Compt. rend. 101, p. 941, 994 und 1145, 1885.

[2] Über die Beziehung dieser Gleichung zu den früher aufgestellten Formeln von Rankine, Hirn, Recknagel und v. d. Waals sehe man Clausius, l. c. p. 347.

[3] Sarrau, l. c. p. 1145.

$$\frac{0 \cdot 001977}{d} = v$$

sich ergebende Volumen v in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung zu setzen und für verschiedene Werthe von T entsprechende p zu berechnen. Die aus den zusammengehörigen Werthen von T und p sich ergebende Curve ist die Isopykne für die Dichtigkeit d oder ganz kurz die „Isopykne d". Inwieweit die auf diese Weise berechnete Isopykne dem wirklichen Verlauf dieser Curve entspricht, davon wird gleich die Rede sein.

Auf dem dieser Abhandlung beigegebenen Diagramm sind die Temperaturen in Graden der absoluten Temperatur durch Abscissen und die Drucke in Atmosphären durch Ordinaten dargestellt worden. Die mit AB bezeichnete Curve ist die Verflüssigungscurve oder die Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes der flüssigen Kohlensäure. Für den Theil der Curve zwischen —25° und +30° C. sind die Zahlen von Regnault[1] und für die niedrigeren Temperaturen als —25° C. diejenigen von Raoul Pictet[2] benutzt worden. Die mit CD bezeichnete Curve ist aus den von Amagat für die Kohlensäure gefundenen kleinsten Werthen des Productes aus Druck und Volumen construirt worden. Wird ein Gas bei einer höheren als die kritische Temperatur comprimirt, so nimmt bekanntlich das Product vp anfänglich ab, erreicht ein Minimum und wächst dann von Neuem. Der Druck, unter welchem dieses Product zu einem Minimum wird, hängt von der Temperatur ab und wächst mit derselben.[3] Beide Curven sind verschiedene Zweige einer und derselben Curve, da die Verflüssigungscurve ebenfalls nichts weiter als die Curve der kleinsten Werthe des Productes vp ist. Hat man nämlich eine bestimmte Menge Kohlensäure zum Theil als Flüssigkeit und zum Theil als gesättigten Dampf und befindet sich alles zusammen unter dem

---

[1] Entnommen aus: Fortschritte der Physik im Jahre 1862, 18, p. 352.

[2] R. Pictet, Ann. de chim. et de phys. (5), 13, p. 213, 1878.

[3] Nach den Messungen von Amagat (Ann. de chim. et de phys. (5) 22, p. 374, 1881) liegt dieses Minimum für Kohlensäure:

bei 35·1° C.	bei 92·1 Atm.	bei 70·0° C.	bei 171·0 Atm.
„ 40·2 „	„ 105·2 „	„ 80·0 „	„ 184·2 „
„ 50·0 „	„ 128·9 „	„ 90·2 „	„ 197·3 „
„ 60·0 „	„ 151·3 „	„ 100·0 „	„ 210·5 „

Drucke *p*, so wird bei constant bleibendem Drucke das Product *vp* zu einem Minimum, wenn der ganze Dampf verflüssigt worden ist.

Die Verflüssigungscurve ist convex in Bezug auf die Temperaturachse, die aus den Versuchen von Amagat abgeleitete Curve ist dagegen concav. Die Verbindung zwischen diesen beiden Curven fehlt, da die Bestimmungen von Amagat erst bei 35° C. beginnen und da die Zuverlässigkeit der Messungen von Regnault oberhalb von 30° C. angezweifelt werden muss. Der Verlauf der beiden Zweige lässt aber schliessen, dass der Inflectionspunkt der Curve, die man wegen der Rolle, welche ihr zukommt, die Hauptcurve des Diagramms nennen kann, gerade auf diesem fehlenden Stücke sich befindet.

Alle übrigen Linien auf dem Diagramm (mit Ausnahme der Linien *EF*, *GH* und *IK*, deren Bedeutung unten auseinandergesetzt werden soll) sind die Isopyknen für die Dichtigkeit von 0·025 bis 1·2, wobei, um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, die Dichtigkeit so gewählt worden ist, dass sie von der Isopykne 0·05 an bis zur Isopykne 1·2 immer um 0·05 wächst.

Alle Isopyknen sind sowohl von der Region der höchsten wie von der Region der niedrigsten Drucke an bis in die Nähe der Verflüssigungscurve mit Hilfe der Clausius-Sarrau'schen Gleichung berechnet worden. Die durch die Gleichung angegebene Lage von Isopyknen stimmt bei den höheren Drucken mit der Erfahrung überein. Sie gibt die durch Cailletet und Hautefeuille[1] angegebenen Dichtigkeitswerthe der Kohlensäure bei 0° und —23° C. für Drucke von 100, 200 und 300 Atmosphären wieder. Die Gleichung wird aber unbrauchbar in der Nähe der Verflüssigungscurve, indem sie die Isopyknen durch diese Curve gehen und sich schneiden lässt, was mit der Definition der Isopykne unvereinbar ist. Man würde die Lage der von der Region der höchsten Drucke kommenden Isopyknen auf der Verflüssigungscurve feststellen können, hätte man richtige Werthe für die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes. Es liegen darüber zwar sehr sorgfältige Bestimmungen von Andreeff[2] vor, sie können aber, wie dies Sarrau mit Recht

---

[1] Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. 92, p. 901, 1881.

[2] Andreeff, Ann. der Chem. u. Pharm. 110, p. 1, 1859.

hervorgehoben hat,[1] besonders bei den Temperaturen, welche an die kritische Temperatur sich nähern, unmöglich richtig sein. Andreeff hat nämlich die flüssige Kohlensäure in den bekannten Natterer'schen Glasröhren gemessen und berechnete das oberhalb der Flüssigkeit befindliche, nicht verflüssigte Gas unter der Voraussetzung der Giltigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes. Vergleicht man die aus der Gleichung der Isotherme durch Sarrau berechneten Werthe mit den von Andreeff angegebenen, so sind die Andreeff'schen Werthe beträchtlich grösser und der Unterschied wächst mit der Temperatur. So ist bei —10° C. die Dichtigkeit der Kohlensäure nach Andreeff 0·9952, nach Sarrau 0·95; bei 10° C. dagegen nach dem ersteren 0·8948, nach dem zweiten 0·785.

Obgleich die Kritik von Sarrau im Ganzen wohlbegründet ist, so wäre doch Unrecht, den ganzen Unterschied zwischen den Sarrau'schen und Andreeff'schen Werthen auf die Ungenauigkeit der Berechnungen von Andreeff zu schieben. Ich habe mich im verflossenen Jahre bei einer Untersuchung, die demnächst publicirt werden soll, der flüssigen Kohlensäure und der von Andreeff für 0° angegebenen Dichtigkeit zur Volumenbestimmung der Gefässe bedient, die ich erst nach den geschlossenen Beobachtungsreihen zerschneiden konnte, um sie mit dem Quecksilber auszuwägen. Die durch Wägung bestimmten Volumina waren nur wenig verschieden von den mit Hilfe der Kohlensäure erhaltenen Werthen, woraus ich mir den Schluss erlaube, dass die von Sarrau berechneten Werthe viel zu gering sind.

Dieses Ergebniss hat für die Darstellung von Isopyknen folgende Deutung: Die Schnittpunkte der aus der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen müssen auf der Verflüssigungscurve etwas mehr nach rechts liegen, als dies aus der Clausius-Sarrau'schen Gleichung folgt. Mit anderen Worten müssen diese Isopyknen, ehe sie in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen, leicht concav in Bezug auf die Temperaturachse sein und durch ihre Concavität an die Curve der kleinsten Producte von vp erinnern.[2]

---

[1] Sarrau, l. c. p. 1148.

[2] Nachschrift. Nachdem das Manuscript zum Drucke bereits fertig war, erschien in Compt. rend. vom 31. Mai 1886 (Vol. 102, p. 1202) eine

Keine Isopykne darf aber die Verflüssigungscurve schneiden. Es müssen desshalb sämmtliche von der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen in der Nähe der Verflüssigungscurve einen Wendepunkt haben, von jetzt an in Bezug auf die Temperaturachse convex sein und in ihrem weiteren Verlauf sich dicht an die Verflüssigungscurve anschliessen. Von diesem Verhalten der Isopyknen sagt die Clausius Sarrau'sche Gleichung gar nichts.

Ebenso lässt sie uns im Stich, wenn wir, die von der Region der niedrigsten Drucke kommenden Isopyknen verfolgend, in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen. Die Gleichung lässt die Isopyknen diese Curve schneiden, führt also wieder zu einem unmöglichen Resultate. Wir müssen desshalb auch hier annehmen, dass die aus der Region der niedrigsten Drucke gelangenden Isopyknen schwach concav in Bezug auf die Temperaturachse sind, in der Nähe der Verflüssigungscurve einen Wendepunkt haben, in ihrem weiteren Verlaufe sich an diese Curve anschliessen und ganz sowie dieselbe in Bezug auf die Temperaturachse convex sind.

Abhandlung von Cailletet und Mathias, die zum Theil zu ihrem Gegenstande die Bestimmung der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke des gesättigten Dampfes hat.

Die von den Verfassern benutzte Methode gestattete den von Andreeff begangenen Fehler zu eliminiren. Die erhaltenen Werthe sind beträchtlich grösser als die von Sarrau berechneten, wie es folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	—10° C.	+10° C.	+30° C.
Sarrau	0·950	0·785	0·461
Cailletet und Mathias.......	0·960	0·842	0·53
Andreeff....................	0·9952	0·8948	—

Während Cailletet den Grund der Abweichung der von ihm und Mathias erhaltenen Werthe von den Sarrau'schen in den Schwierigkeiten, mit denen die Versuche bei niedrigen Temperaturen verbunden sind, sucht, folgt diese Abweichung vielmehr mit Nothwendigkeit aus dem im Text Gesagten.

Sämmtliche Isopyknen, also sowohl aus der Region der höchsten wie der niedrigsten Drucke vereinigen sich, indem sie in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen, zu einem Bündel dicht aneinander sich anschliessender Curven, ohne jedoch zu einer Curve zusammenzufallen. In wie kleine Distanzen sie aneinanderkommen, davon wird weiter unten die Rede sein.

In Bezug auf den Verlauf der Isopyknen in der Region der höheren Temperaturen ist Folgendes zu bemerken: Auf dem Diagramm schneidet die Isopykne 0·5 den oberen Zweig der Hauptcurve bei 84° C. In Wirklichkeit kann dies nicht der Fall sein. Dies ergibt sich übrigens aus folgender Betrachtung: Setzt man in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung diejenigen Werthe von Constanten, welche nach Sarrau[1] allein aus den Versuchen von Amagat sich ergeben und folglich fast denselben Grad von Wahrscheinlichkeit wie die ebenfalls aus den Amagat'schen Versuchen abgeleitete Curve der kleinsten Werthe von *vp* haben, so findet man, dass die Isopykne 0·5 auch bei 100° C. noch unterhalb der Hauptcurve liegt. Für die Berechnung der in dieser Abhandlung benutzten Constanten hat Sarrau die Versuche von Amagat mit denjenigen von Regnault und von Cailletet und Hautefeuille combinirt, also mit den Versuchen, welche mit den Beobachtungsfehlern von ganz verschiedener Ordnung behaftet sind. Und wenn dadurch das allgemeine durch das Diagramm gelieferte Bild an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, so ist die relative Lage der Isopyknen bei den höheren Temperaturen zu dem oberen Zweig der Hauptcurve unsicherer geworden.

Das ganze Diagramm gibt also einen allgemeinen Begriff von jedem Zustande, in welchem die Kohlensäure bei den Temperaturen zwischen —50° und +100° C. und bei den Drucken zwischen 10 und 400 Atmosphären sich befinden kann. Durch die Bewegung auf einer Ordinate gelangt man von einer Isopykne zur anderen durch blosse Druckänderung, dagegen durch Bewegung auf einer Abscisse erreicht man dasselbe durch blosse Temperaturänderung. Hiermit gibt der Übergang von einer zur anderen Isopykne in verticaler oder horizontaler Richtung sofort einen Begriff von der

---

[1] Sarrau, l. c. p. 944.

Compressibilität der Substanz und ihrer Ausdehnbarkeit durch Wärme im betreffenden Orte des Diagramms.

Der gewöhnlichen, seit Andrews populär gewordenen Auffassung zufolge heisst dasjenige, was auf der linken Seite des Diagramms oberhalb der Verflüssigungscurve bis zu der durch die sogenannte kritische Temperatur (30·92° C.) geführten Ordinate liegt, Flüssigkeit und Alles, was ausserhalb dieser Schranke sich befindet, Gas.

Die nähere Betrachtung des Diagramms und der durch die Isopyknen angegebenen Eigenschaften des Körpers zeigt, dass diese Auffassung eine irrige ist und dass, wenn wir auf dem Diagramm zwei Zustände der Materie unterscheiden wollen, diese beiden Zustände nicht durch die besagte Ordinate von einander getrennt sind, sondern durch die Hauptcurve des Diagramms. Mit anderen Worten trennt diese Curve das ganze durch das Diagramm versinnlichte Gebiet in zwei Theile: Alles, was unterhalb von ihr sich befindet, ist Gas und alles, was oberhalb von ihr liegt, ist Flüssigkeit.

Zu diesem Resultate führt zuerst die Betrachtung der Zusammendrückbarkeit der Substanz.

Untersucht man nämlich die Geschwindigkeit, mit welcher die Dichtigkeit sich ändert, d. h. bildet man die Quotienten aus der Dichtigkeitsänderung in die Druckänderung, so findet man, dass der Quotient

$$\frac{d_1-d}{p_1-p}$$

in welchem d_1 und d zwei den benachbarten Isopyknen entsprechende Dichtigkeiten und p_1-p die auf der Ordinate zwischen ihnen gemessene Druckdifferenz bedeuten, ganz denselben Änderungen unterliegt ohne Rücksicht darauf, ob die Ordinate rechts oder links von der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate sich befindet.

Die nachstehende Tabelle, welche nur so weit gerechnet ist, wie es der Verlauf der Isopyknen gestattet, gibt Zeugniss davon.

d_1-d	$\frac{d_1-d}{p_1-p}$ bei der absoluten Temperatur von					
	273°	293°	313°	333°	353°	373°
0·05—0·025	0·00257	0·00230	0·00208	0·00190	0·00175	0·00162
0·1 —0·05	352	295	254	223	192	181
0·15—0·1	—	438	340	279	245	207
0·2 —0·15	—	732	472	350	285	233
0·25—0·2	—	—	674	433	320	255
0·3 —0·25	—	—	0·01004	519	353	270
0·35—0·3	—	—	1453	587	372	273
0·4 —0·35	—	—	1838	608	368	266
0·45—0·4	—	—	1792	573	344	247
0·5 —0·45	—	—	1344	494	306	223
0·55—0·5	—	—	0·00901	403	262	195
0·6 —0·55	—	—	600	319	219	167
0·65—0·6	—	—	412	250	181	142
0·7 —0·65	—	—	269	185	141	115
0·75—0·7	—	0·00390	227	161	126	103
0·8 —0·75	—	234	160	122	099	084
0·85—0·8	—	165	122	097	081	—
0·9 —0·85	—	127	098	080	—	—
0·95—0·9	0·00114	088	072	—	—	—
1·0 —0.95	087	070	052	—	—	—
1·05—1·0	065	054	—	—	—	—
1·1 —1·05	049	—	—	—	—	—
1·15—1·1	038	—	—	—	—	—

Der Quotient nimmt also zu, wenn man vom unteren Theile des Diagramms aufsteigt, ohne Rücksicht darauf, ob man sich auf der linken oder rechten Seite der besagten Ordinate befindet und dann, nachdem er den grössten Werth erreicht hat, beginnt er abzunehmen. Zeichnet man die Curven der gleichen Quotienten von $\frac{d_1-d}{p_1-p}$, so bekommt man wieder Curven, die ähnlich wie die Hauptcurve des Diagramms unten convex und oben concav in Bezug auf die Temperaturachse sind. Die als Beispiel davon auf dem Diagramm angegebene und mit *GH* bezeichnete punktirte Curve ist die Curve des Quotienten 0·0008. Wir finden also keinen specifischen Unterschied im Verhalten des Körpers auf den beiden Seiten der durch die kritische Temperatur gelegten Ordinate. Auch in Bezug auf die Änderung, die der Quotient $\frac{d_1-d}{p_1-p}$ mit der

Temperatur erleidet, ist kein specifischer Unterschied zu constatiren. Ein Blick auf die oben angeführte Tabelle zeigt, dass der Quotient auf dem ganzen Diagramm ganz langsam mit der Zunahme der Temperatur abnimmt.

Untersucht man den Compressibilitätscoëfficienten, welcher mit dem obigen Quotienten nicht verwechselt werden darf,[1] so findet man, dass er Änderungen derselben Art erleidet, sowohl auf der linken, wie auf der rechten Seite der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate. Die nachfolgende Tabelle überzeugt uns davon.

Isopyknen, zwischen welchen k gültig ist	k bei der absoluten Temperatur von		
	273°	323°	373°
0·05—0·025	0·004072000	0·002648000	0·001872000
0·1 —0·05	1391000	792600	521500
0·15—0·1	—	340800	199200
0·2 —0·15	—	223200	112000
0·25—0·2	—	176000	73510
0·3 —0·25	—	151500	51890
0·35—0·3	—	132600	37570
0·4 —0·35	—	108700	27370
0·45—0·4	—	80180	19850
0·5 —0·45	—	53340	14280
0·55—0·5	—	33710	10230
0·6 —0·55	—	21010	7320
0·65—0·6	—	13280	5250
0·7 —0·65	—	7980	3630
0·75—0·7	—	6020	2850
0·8 —0·75	—	3840	2010
0·85—0·8	—	2650	—
0·9 —0·85	—	1880	—
0·95—0·9	0·000002635	1530	—
1·0 —0·95	1812	—	—
1·05—1·0	1229	—	—
1·1 —1·05	926	—	—
1·15—1·1	639	—	—

Die auf dem Diagramm mit JK bezeichnete punktirte Curve verbindet alle Orte, wo der Compressibilitätscoëfficient den Werth

[1] Ist das Volumen des Körpers unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Versuchstemperatur gleich v und bei den Drucken p_1 und p_2 und derselben Temperatur gleich v_1 und v_2, so ist der Compressibilitätscoëfficient gegeben durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{v} \cdot \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}$$

0·0000026 hat. Sie dient als Beispiel dafür, dass keine Discontinuität auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate vorhanden ist. Während dieser Coëfficient, gerechnet zwischen denselben benachbarten Isopyknen, mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst er, wenn wir beim constanten Druck das Diagramm in der Richtung der zunehmenden Temperatur durchschreiten. Bei höherer Temperatur ist also die Kohlensäure compressibler als bei der niedriger.[1]

Untersucht man die Kohlensäure in Bezug auf die Ausdehnbarkeit durch Wärme, so findet man auch in dieser Hinsicht keinen specifischen Unterschied auf den beiden Seiten der besagten Ordinate. Die nachstehende Tabelle, welche den nach der Formel

$$\frac{v_1-v}{v}\cdot\frac{1}{t_1-t}=\frac{d-d_1}{d_1}\cdot\frac{1}{t_1-t}=\alpha$$

gerechneten Coëfficienten bei den Drucken von 50, 70 und 100 Atmosphären darstellt, gibt ein Zeugniss davon.

$d-d_1$	α bei den Drucken von		
	50	70	100 Atm.
1·2 —1·15	0·00414	0·00399	0·00395
1·15—1·1	455	455	433
1·1 —1·05	529	518	501
1·05—1·0	625	610	610
1·0 —0·95	752	721	658
0·95—0·9	896	829	783
0·9 —0·85	1131	1070	980
0·85—0·8	1389	1250	1116
0·8 —0·75	2222	2040	1234
0·75—0·7	—	2404	1831
0·7 —0·65	—	5208	1924
0·65—0·6	—	—	2604
0·6 —0·55	—	—	3636
0·55—0·5	—	—	4000
0·5 —0·45	—	—	4630
0·45—0·4	—	—	5000
0·4 —0·35	—	—	3861
0·35—0·3	—	—	2778
0·3 —0·25	—	0·07407	1786
0·25—0·2	—	2841	1111
0·2 —0·15	—	1333	—
0·15—0·1	0·01136	—	—

[1] Dasselbe Verhalten (d. h. dass der Compressibilitätscoëfficient mit der Temperatur wächst, dagegen langsam abnimmt, wenn der Druck grösser wird) ist bekanntlich durch Amagat (Ann. de chim. et de phys. (5) 11, p. 520, 1877) auch bei anderen Flüssigkeiten gefunden worden.

Wir stossen also auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate auf keine Discontinuität in keiner Hinsicht und wir können desshalb dieser Ordinate keine specifische Bedeutung beilegen. Es berechtigt uns nichts, diese Ordinate als die Grenze zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande anzunehmen. Der Begriff der kritischen Temperatur als einer Temperatur, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases unmöglich ist, erscheint desshalb als unbegründet. Und in demselben Grade, in welchem die Aufstellung dieses Begriffes durch Andrews für die Verflüssigung der permanenten Gase förderlich gewesen ist, indem sie gewisse Winke in Bezug auf die dem Experimente zu legende Richtung ertheilte, in demselben Grade würde jetzt das Festhalten an der Interpretation, welche Andrews der von ihm selbst entdeckten Thatsache beigelegt hat, der weiteren Entwicklung der Wissenschaft hinderlich sein.[1]

Untersuchen wir dies genauer.

Andrews hat die Interpretation der kritischen Temperatur als derjenigen, oberhalb welcher keine Verflüssigung des Gases möglich ist, auf zwei Thatsachen begründet: auf der Unmöglichkeit, die Bildung des Meniscus bei der Kohlensäure bei einer höheren Temperatur als 30·92° C. zu bemerken und auf der Gestalt der Isotherme.

Jamin[2] hat aber bereits mit Recht bemerkt, dass die erstere von diesen Thatsachen gar nichts beweist, dass ein Gas bei genügendem Druck auch oberhalb dieser Temperatur verflüssigbar ist und dass nur ein durch Andrews unberücksichtigt gelassener Umstand es zu sehen verhindert. Dieser Umstand besteht darin, dass, während bei den niedrigeren Temperaturen die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes eine geringere als die der erzeugten Flüssigkeit ist, in der Nähe der kritischen Temperatur der Unterschied zwischen beiden Dichtigkeiten sehr

---

[1] Es wird kaum nöthig sein hinzuzufügen, dass die von Mendelejeff gegebene Auffassung des Begriffes der kritischen Temperatur (vgl. O. E. Meyer kinetische Theorie der Gase, p. 64—65) noch weniger mit der im Text entwickelten Auffassung vereinbar ist.

[2] Jamin, Compt. rend. 96, p. 1448, 1883. Auch in Exner's Repertorium, 19, p. 723, 1883.

klein[1] wird. Bei der kritischen Temperatur kann also aus optischen Gründen die Bildung der Flüssigkeit nicht mehr wahrgenommen werden. Anderseits, in Folge der Kleinheit dieses Unterschiedes zwischen beiden Dichtigkeiten kann die Ausscheidung der Flüssigkeit aus dem gesättigten Dampfe und die Bildung des Meniscus nicht erfolgen.

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies aufs Volsltändigste. Während z. B. bei 272°, d. h. —1° C. die Isopyknen 0·1 und 0·9 der Verflüssigungscurve sich nähern, also der Dichtigkeitsunterschied zwischen Gas und Flüssigkeit 0·8 beträgt, nähern sich ihr bei der kritischen Temperatur, bei welcher unter dem kritischen Druck die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure etwa 0·5 beträgt,[2] die Isopyknen 0·4 und 0·5. Noch ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse für die Curve der kleinsten Producte von vp, da hier die ihr benachbarten Isopyknen immer mehr auseinander gehen und weil der Unterschied der Dichtigkeit auf den beiden Seiten der Hauptcurve immer kleiner wird.

Was die zweite Thatsache, auf welche Andrews sich stützte, und zwar die Gestalt der Isotherme unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur anbetrifft, so beweist sie ebenfalls nichts. Da der Unterschied zwischen der Dichtigkeit der durch die Condensation erzeugten Flüssigkeit und derjenigen des gesättigten Dampfes oberhalb der kritischen Temperatur fast verschwindend klein wird, so ist kein Grund mehr für die Bildung der charakteristischen Biegung, welche in der Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur die eingetretene Verflüssigung kennzeichnet, vorhanden. Diese Biegung wird gerade durch den merklichen Unterschied in der Dichtigkeit hervorgerufen.

---

[1] Dass dieser Unterschied — entgegen der gewöhnlichen Annahme — nicht gleich Null wird, davon wird später die Rede sein.

[2] Nach Cailletet und Mathias (l. c.) soll die Dichtigkeit der Kohlensäure bei dem kritischen Punkt gleich 0·46 sein, doch ist diese Zahl viel zu klein. Sie ist nicht durch Messung erhalten worden, sondern folgt aus einer Betrachtung, welche die Gleichheit der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei dem kritischen Punkt voraussetzt. Die aus den Cailletet'schen Versuchen abgeleiteten Interpolationsformeln liefern für den kritischen Punkt für die Flüssigkeit 0·51 und für den gesättigten Dampf 0·361.

Die beiden von Andrews angeführten Gründe zur Bekräftigung seiner Auffassung des Begriffes der kritischen Temperatur erweisen sich also als nicht stichhältig.

Einen viel ernsteren Einwand gegen die in dieser Abhandlung auseinandergesetzte Auffassungsweise würde man im ersten Augenblick aus der Lehre von der Verdampfungswärme hernehmen können. Man behauptet gewöhnlich, dass es von der kritischen Temperatur an und darüber keine latente Wärme mehr gebe. Wo der erzeugte gesättigte Dampf dieselbe Dichtigkeit wie die erzeugende Flüssigkeit hat, erscheint keine Wärme zur Vollführung dieser Zustandsänderung nothwendig. Es kann desshalb keine Rede von dem flüssigen Zustande oberhalb der kritischen Temperatur sein.

Darauf lässt sich in erster Reihe erwiedern, dass die Behauptung von dem Nullwerden der Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur den Beobachtungen durchaus nicht entspricht.

In meiner Abhandlung „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel“ habe ich einen Fall einer solchen Zustandsänderung beim flüssigen Stickstoff beschrieben. Da dieser Fall mit der vorliegenden Betrachtung im Zusammenhang steht, so erlaube ich mir die betreffende Stelle aus der erwähnten Abhandlung hier wörtlich anzuführen:

„Bei einem Versuche konnte die Auflösung der Flüssigkeit in Gas sehr scharf beobachtet werden. Die Flüssigkeit wurde unweit unterhalb —146° erhalten und dann durch Verlangsamung des Ganges der Pumpen und Hinzulassung des Gases immer wärmer gemacht. Nachdem das Galvanometer —145·2° und das Manometer 33·7 Atmosphären zeigten und die Flüssigkeit nur durch die Lichtbrechung erkannt werden konnte, wurde der Hahn so gelassen, dass der Druck ganz langsam abnahm, während die Temperatur der Flüssigkeit infolge der erwärmenden Einwirkung des Äthylens noch immer stieg. Nun wurde beobachtet:

Temperatur...........	—145·2	145·15	144·9° C.	
Druck in Atmosphären .	33·67	33·62	33·55	33·47.

Von der Flüssigkeit sah man dann nichts. Einen Augenblick nachher ging durch den Theil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthielt, ein Schimmer, der Meniscus wurde deutlich, das Niveau der Flüssigkeit sank tief hinunter, indem der grösste Theil in eine dicke Dampfwolke verwandelt wurde. Das Manometer zeigte 33·33 Atmosphären. Die ganze Umwandlung vollzog sich also ohne Druckänderung. Sofort begonnene Bestimmungen zeigten, dass die Temperatur des übrig gebliebenen Restes der Flüssigkeit sank, und man beobachtete weiter:

Temperatur	—145·2	145·1	145·2	145·25	145·3	145·55	145·85° C.
Druck in Atmosphären	33·3	33·28	33·27	33·25	33·24	33·21	33·34

bis zuletzt gleich nach der letzten Ablesung alle Flüssigkeit verdampft war.“[1]

Wie man sieht, vollzog sich diese Zustandsänderung nicht ohne Wärmeverbrauch.

Ich bin fest überzeugt, dass die Verwandlung einer Flüssigkeit in den gesättigten Dampf bei der kritischen Temperatur ohne eine — wenn auch unmessbar kleine — Druckabnahme oder Wärmeabsorption unmöglich ist und dass eine solche Verwandlung sich an die Erscheinungen anschliesst, welche bei der Expansion einer comprimirten Gasmenge in Folge der inneren Arbeit auftreten. Bekanntlich ist es unmöglich, ein Gas zu expandiren, ohne dass dabei Wärme absorbirt wird. Ich glaube, dass zwischen beiden Erscheinungen, der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit und der infolge der Expansion eines Gases stattgefundenen Absorption der Wärme kein specifischer Unterschied vorhanden ist und dass beide Erscheinungen nur verschiedene Stufen eines und desselben Processes, der Überwindung der Molecularkräfte, repräsentiren. Die Verdampfungswärme ist desshalb beim Überschreiten der kritischen Temperatur nicht gleich Null, sondern sie convergirt gegen die Expansionswärme, d. h. gegen die Wärmeabsorption, welche eine bis zu fast derselben Dichtigkeit, wie die Flüssigkeit comprimirte Gasmenge bei der unmessbar kleinen Druckabnahme hervortreten lässt.

---

[1] Wroblewski, Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 91. p. 698, 1885; auch Wied. Ann. 25, p. 398, 1885.

Zweitens ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei der kritischen Temperatur nicht gleich, da die entsprechenden Isopyknen auf den verschiedenen Seiten der Hauptcurve liegen und mit einander nicht zusammenfallen.

Es muss aber noch ein Umstand berücksichtigt werden. Wie bereits gesagt worden ist, wird die Hauptcurve weder in ihrem unteren, noch im oberen Zweig durch keine Isopykne geschnitten. Die Isopykne 0·5, welche ungefähr der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure bei dem kritischen Punkte entspricht, kommt gleich ganz in die Nähe des oberen Zweiges der Hauptcurve des Diagramms und folgt ihr in gleicher Richtung, soweit es die Versuche von Amagat, welche leider über 100° C. nicht hinausgehen, zu schliessen erlauben.

Unsere Kenntnisse in Bezug auf Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei der Kohlensäure sind nur als annäherungsweise richtige zu betrachten. Wird einmal diese Beziehung in viel weiteren Grenzen und mit viel grösserer Genauigkeit als dies bis jetzt der Fall war, ermittelt worden sein, so kann sich ergeben, dass die durch den kritischen Punkt hindurchgehende Isopykne sich vollständig an den oberen Zweig der Hauptcurve anschliesst.

Nimmt man jetzt in Betracht, dass die Molekularkräfte, welche den Aggregatzustand des Körpers bedingen und welche ihrem Wesen nach Attractionskräfte sind, nur Functionen der Entfernung der einzelnen Körpertheilchen, also Functionen der Dichtigkeit, nicht aber Functionen der Temperatur sein können[1], so ist kein Grund vorhanden, warum der Körper, solange er dieselbe Dichtigkeit behält, seinen Aggregatzustand ändern sollte[2]. Man könnte desshalb mit vollständigem Recht

---

[1] Vergl. schöne Bemerkung bei v. d. Waals (l. c. p. 62): „Dass a (Attraction der Körpertheilchen) nicht von t (Temperatur) abhängt, ist schon aus der Bedeutung desselben klar. Wenigstens werden wir kaum der Attraction die eigenthümliche Eigenschaft, eine Temperaturfunction zu sein, zuerkennen".

[2] Selbstverständlich beschränken sich hier diese Betrachtungen nur auf den Zusammenhang zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande der Materie.

jeden beliebigen Punkt der durch den kritischen Punkt hindurchgehenden Isopykne von 30·92° C. an hinauf als den „kritischen Punkt" bezeichnen. Daraus aber würde nicht folgern, dass man bei diesem neuen kritischen Punkte den Meniscus noch ebensogut beobachten könne, wie bei 30.92° C., da bei diesem neuen Punkte die benachbarten Isopyknen viel weiter von einander entfernt sind, als bei der kritischen Temperatur.

Es wird desshalb viel richtiger sein, dem Begriffe des kritischen Punktes der Andrews'schen Auffassung nicht beizupflichten und darunter nur die Temperatur zu verstehen, bei welcher unter dem Sättigungsdrucke die Bildung des Meniscus noch wahrgenomman werden kann. Statt dessen kann aber ein neuer Begriff eingeführt werden: die kritische Dichtigkeit oder die kleinste Dichtigkeit, welche der Körper als Flüssigkeit haben kann. Die dieser Dichtigkeit entsprechende Isopykne, welche mit Recht als kritische Isopykne bezeichnet werden kann, schliesst sich der Hauptcurve des Diagramms in ihrem ganzen Verlaufe an.

Es ist also klar, dass auch bei 100° C. die Überführung der Kohlensäure aus der kritischen Dichtigkeit in eine geringere — je nachdem diese Überführung durch Druckabnahme oder Temperaturerhöhung geschieht — ohne Wärmeabsorbtion oder Wärmezufuhr nicht erfolgen kann.

Wir sehen also, dass die in dieser Abhandlung entwickelte Auffassungsweise mit Thatsachen in keinem Widerspruch steht[1]

Die Unhaltbarkeit der Andrews'schen Auffassung ergibt sich übrigens aus der aufmerksamen Beobachtung der Vorgänge bei dem kritischen Punkt. Ich muss mit besonderem Nachdrucke betonen, dass nichts schwieriger und trügerischer ist, als eine präcise Angabe der kritischen Temperatur und des kritischen

---

[1] Das Diagramm lässt nur einen Umstand nicht aufgeklärt, und zwar dass die Curve des grössten Quotienten von $\frac{d_1-d}{p_1-p}$, welche mit EF bezeichnet ist, nicht mit der Curve der kleinsten Producte von vp zusammenfällt. Dieser Umstand wird seine Aufklärung erst dann finden, wenn die Gleichung der Isotherme für die Kohlensäure eine definitive Form erhalten hat.

Druckes. Ich habe in der bereits oben citirten Abhandlung „Über den Gebrauch etc." auf die Schwierigkeiten, mit welchen diese Bestimmung verbunden ist, aufmerksam gemacht. Diese Schwierigkeiten sind keineswegs experimenteller Art, sondern sie sind Folgen der ganzen Unbestimmtheit, welche auf dem Begriffe des kritischen Punktes haftet. Zur Begründung dieses erlaube ich mir noch eine Schilderung aus der citirten Abhandlung anzuführen.

Verflüssigt man ein Gas wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenoxyd in einer unten zugeschmolzenen, in das durch Verdampfen abgekühlte Äthylen eingetauchten Glasröhre, so steigt die Säule des verflüssigten Gases nicht über eine gewisse, höchstens 1—2 Ctm. von dem Niveau des Äthylens entfernte Stelle hinauf, da an dieser Stelle die Glasröhre eine Temperatur hat, welche für das betreffende Gas die kritische ist. „Je schwieriger verflüssigbar das Gas ist, desto näher von dem Niveau des Äthylens befindet sich diese Stelle. Sucht man durch Vergrösserung des Druckes, unter welchem das Gas sich befindet, die Flüssigkeitssäule zu erhöhen, so wird der Meniscus flacher, dann verschwommen und zuletzt verschwindet er. Macht man jetzt den Druck durch Herauslassen von Gas etwas kleiner, so kommt der Meniscus nahezu an derselben Stelle, auf welcher er verschwunden war, wieder zum Vorschein." Nachdem darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass „das Verschwinden des Meniscus in dem soeben beschriebenen Falle lediglich eine optische Erscheinung ist und nur dadurch entsteht, dass die Dichtigkeit des Gases in der unmittelbar auf der Flüssigkeit liegenden Schicht sich der Dichtigkeit der obersten Schicht der Flüssigkeit nähert", heisst es an dem angeführten Orte weiter:

„Das Verschwinden des Meniscus ist, wie gesagt, nicht momentan. Er wird zuerst verschwommen und undeutlich, und nachdem er verschwunden ist, kann noch die Stelle, wo er sich befindet, leicht mit blossem Auge erkannt werden, wenn man hinter den Apparat eine angezündete Kerze bringt, dann das Auge etwas unter- oder oberhalb der Meniscusstelle hält und durch diese Stelle nach oben oder nach unten sieht. Wird der Versuch in meinem alten Apparate in der engen Glasröhre gemacht, so sieht man es noch besser, da infolge der verschiedenen Lichtbrechung die Röhre oberhalb und unterhalb dieser Stelle einen

anderen scheinbaren inneren Durchmesser hat. Erst nachdem der Gasdruck um ein paar Atmosphären grösser geworden, ist nichts zu unterscheiden. Wir haben nichtsdestoweniger unten die Flüssigkeit, deren Dichte mit der Höhe der Säule von Schicht zu Schicht abnimmt, dann an einer Stelle der Röhre eine Schicht, wo die Flüssigkeit wahrscheinlich continuirlich in das Gas übergeht und schliesslich das Gas mit der von Schicht zu Schicht abnehmenden Dichtigkeit. Die Abnahme der Dichtigkeit im Gas ist durch die Temperaturvertheilung in der Röhre veranlasst."[1]

Man möge nun sagen, auf welches Moment aus dem hier geschilderten Vorgange die Andrews'sche Auffassung des kritischen Punktes Anwendung finden könnte. Ist es das Moment, in welchem der Meniscus verschwommen wird oder das Moment, in welchem es bereits unsichtbar und dessenungeachtet noch vorhanden ist?[2] Aus dieser Beschreibung des Vorganges geht nur eins klar hervor, und zwar, dass wenn der Begriff des kritischen Drückes irgend einen Sinn haben soll, er nur den Druck, unter welchem man das Gas von der Flüssigkeit nicht mehr zu unterscheiden vermag, bedeuten kann, nicht aber den Druck, unter welchem keine weitere Verflüssigung des Gases möglich wäre. Und wenn die kritische Temperatur nur als diejenige zu bezeichnen ist, welche dem kritischen Druck entspricht, so ist es ebenfalls lediglich die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit von dem Gase optisch nicht mehr zu unterscheiden ist, nicht aber die Grenze für die Verflüssigbarkeit des Gases.

Das Nichtbeachten dieses Umstandes hat bereits zu manchem irrigen Schluss auf verschiedenen Gebieten der Physik geführt. Das Verschwinden des Meniscus infolge der Druckzunahme des auf der Flüssigkeit lagernden Gases ist z. B. durch Cailletet mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas verwechselt worden und hat ihn zur Behauptung verleitet, man könne durch die Zunahme des Gasdruckes die Flüssigkeit, welche unter

---

[1] v. Wroblewski, Sitzb der kais. Akad. der Wissensch. 91, p. 691 bis 692, 1885; auch Wied. Ann. 25, p. 393—394, 1885.

[2] Aus diesem Grunde sind alle numerischen Angaben über den kritischen Zustand von einer gewissen Subjectivität nicht frei, die bei allen theoretischen Betrachtungen (wie z. B. bei der v. d. Waals'schen Theorie der übereinstimmenden Zustände) nicht ausser Acht gelassen werden soll.

diesem Gase sich befindet, im Gas zu einem homogenen Ganzen auflösen.[1] Derselbe Fehler hat sich später in die Betrachtungen von van der Waals eingeschlichen, indem dieser berühmte Forscher, sich auf den Standpunkt von Cailletet stellend, aus den Versuchen mit Gasgemischen einen ähnlichen Satz abgeleitet hat, welcher leider im Widerspruch mit den Thatsachen steht oder wenigstens aus dem Versuche, welcher ihm zur Grundlage liegt, keineswegs folgt.[2] Dasselbe muss gesagt werden von der von Kundt behaupteten Möglichkeit, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mittelst Gasdruckes, welches wir ohne grosse Schwierigkeiten erreichen können, auf Null zu bringen und mithin die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in den Cagniard de

---

[1] Cailletet, Compt. rend. 90, p. 210—211, 1880.

[2] Dieser Satz lautet: „Alle Körper können sich mit einander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt" (v. d. Waals l. c. p. 142—146). Der Versuch, aus welchem dieser Satz abgeleitet worden ist, besteht darin, dass man ein Gasgemisch — welches bei den Versuchen von Cailletet aus 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft und bei den Versuchen von v. d. Waals, aus 9 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft oder aus 7 Vol. CO_2 und 3 Vol. ClH bestand — comprimirt, bis ein Theil des Gemisches flüssig wird. Diese Flüssigkeit ist nichts anderes als stark mit anderem Gase gesättigte Kohlensäure. Wird das Comprimiren weiter fortgesetzt, so verschwindet der Meniscus und die Röhre sieht homogen aus. Aus diesem Versuche folgt aber nicht, dass die Flüssigkeit sich im Gas zu einem homogenen Ganzen aufgelöst hat. Denn lässt man jetzt den Druck — wie ich es neulich gezeigt habe — langsam abnehmen, so wird ein neuer Meniscus auf einer viel höheren Stelle der Glasröhre, in welcher der Versuch gemacht wird, sichtbar und man bemerkt auf der alten Flüssigkeit jetzt eine neue Flüssigkeit, welche ein ganz anderes optisches Verhalten zeigt und durch eine scharfe Meniscusfläche von der ursprünglichen Flüssigkeit getrennt ist. Die neu hinzugekommene Flüssigkeit hat eine andere Zusammensetzung. Nachdem die beiden Flüssigkeiten einige Zeit getrennt bleiben, beginnen von der Trennungsfläche Bläschen aufzusteigen, wodurch zum Schluss aus beiden Flüssigkeiten eine homogene Flüssigkeit entsteht.

Die also bei der Druckzunahme verschwundene Flüssigkeit hat sich nicht nur in dem auf ihr lagernden Gase nicht aufgelöst und mit ihm nicht gemengt, sondern sie hat ihre Meniscusfläche vollständig erhalten und ist von der neu zugekommenen Flüssigkeit während der ganzen Zeit der Nichtsichtbarkeit getrennt geblieben. Näheres darüber in meiner Abhandlung „Über das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft" Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 92, p. 639, 1885; auch Wied. Ann. 26, p. 134, 1885.

la Tour'schen Zustand überzuführen,[1] wie auch von der daraus abgeleiteten Schlussfolgerung, man könne eine Flüssigkeit bei hinreichend hohem Gasdruck durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen.[2] Alle diese Behauptungen beruhen, wie gesagt, auf der Verwechslung des optischen Verschwindens des Meniscus mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas.

Auch können die Versuche von Hannay und Hogarth über die angebliche Löslichkeit fester Körper in Gasen — soweit ich diese Versuche aus dem in den Beiblättern zu Wied. Ann. (4, p. 335—336, 1880) befindlichen Referate beurtheilen kann — sehr einfach erklärt werden. Wenn die englischen Verfasser finden, dass der in einer Flüssigkeit gelöste feste Körper — solange der hinreichende Druck herrscht — selbst bei um 130° höherer Temperatur als der kritische Punkt gerade wie vorher in der Lösung festgehalten wird und erst bei plötzlicher Erniedrigung des Druckes in Gestalt von Schnee fällt oder sich an der Glaswand festsetzt, so ist dies nur die Folge davon, dass die Dichtigkeit des Lösungsmittels bei dieser Temperatur kleiner als die kritische noch nicht geworden ist. Der Körper blieb also noch immer in der Flüssigkeit aufgelöst und erst nachdem durch die Druckabnahme die Flüssigkeit zu Gas wurde, fand die Ausscheidung des festen Körpers statt.

Die Betrachtung des Diagramms führt uns noch zu einer interessanten Consequenz.

Herr Hofrath Stefan hat bereits vor einem Jahre gezeigt, dass, wenn eine Flüssigkeit unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes sich befindet und durch eine scharf sichtbare Meniscusfläche vom Dampf getrennt ist, dessenungeachtet ein continuirlicher Übergang in der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf vorhanden sein müsse.

---

[1] Kundt, Wied. Ann. 12, p. 549, 1881, auch p. 540, wo der von Cailletet beschriebene Versuch mit dem Verschwinden des Meniscus zur Grundlage für die ganze Betrachtung genommen wird.

[2] Kundt, l. c. p. 550. Dass die Kundt'schen Versuche anders aufgefasst werden müssen und ihre Erklärung in der von mir angegebenen Beziehung zwischen den Absorptions- und Capillaritätserscheinungen finden, habe ich noch im Jahre 1882 gezeigt. Compt. rend. 95, p. 284—287 und p. 342—343, 1882.

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies auf das Vollständigste. Nehmen wir an, wir hätten im geschlossenen Raume flüssige Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes. Es sei die Temperatur, bei welcher wir diese Betrachtungen anstellen wollen, gleich 0° C. Dann ist die Dichte der Flüssigkeit gleich 0·925 und diejenige des gesättigten Dampfes 0·0879.[1] Da sowohl die Flüssigkeit wie das Gas unter demselben Drucke stehen, so sind die beiden Punkte auf dem Diagramm, welche diese beiden Zustände der Kohlensäure angeben, unmessbar nahe von einander entfernt, sie befinden sich aber auf den entgegengesetzten Seiten der Hauptcurve des Diagramms und zwischen ihnen gehen nebeneinander, sich an diese Curve anschliessend, sämmtliche Isopyknen von 0·925 an bis 0·0879. Wird jetzt das Volumen des geschlossenen Raumes verkleinert, so wird ein Theil des Dampfes von der Dichtigkeit 0·0879 in die Flüssigkeit von der Dichtigkeit 0·925 verwandelt. Damit aber diese Verwandlung geschehe, muss der betreffende Theil der Substanz aus dem Punkte, welcher auf dem Diagramm unterhalb der Hauptcurve liegt, zum Punkte, welcher auf der entgegengesetzten Seite dieser Curve sich befindet, hinübergeführt werden. Er muss bei dieser Überführung sämmtliche dazwischen liegenden Isopyknen schneiden. Mit anderen Worten, so lange die Verflüssigung dauert, wird in der Trennungsschicht zwischen Flüssigkeit und Gas kein sprungweiser, sondern ein continuirlicher Übergang der Dichtigkeit vorhanden sein. Nun ist aber ebenso leicht zu zeigen, dass derselbe Zustand in der Grenzschicht vorhanden sein muss, wenn der geschlossene Raum unverändert bleibt, oder wenn die Flüssigkeit in einem offenen Raume verdampft.

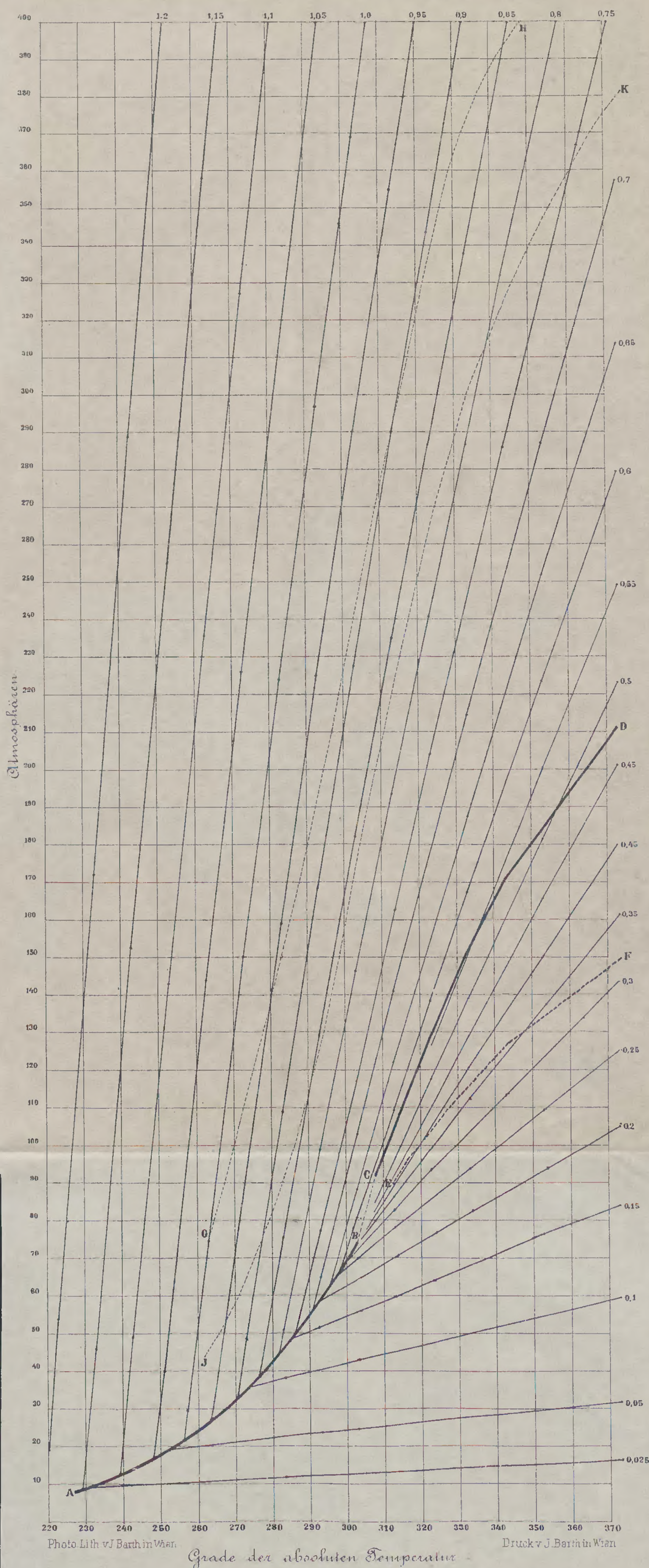
Die Dicke dieser Grenzschicht, in welcher der continuirliche Übergang der Dichtigkeit herrscht, muss, wie es sich aus diesen Betrachtungen ergibt, unmessbar klein sein und nur Dank diesem Zustande ist die Flüssigkeit durch die sichtbare Meniscusfläche von dem auf ihr liegenden Dampfe getrennt.

---

[1] Nach Cailletet und Mathias, l. c.

Aus der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.

Sv. Wroblewski: Isopyknen der Kohlensäure.



Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wiss. math. naturw. Classe XCIV. Bd. II. Abth. 1886.